

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
B 0 1 D 12/00		B 0 1 D 12/00	4 D 0 5 6
C 1 1 D 7/32		C 1 1 D 7/32	4 H 0 0 3
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 6 9 E 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平11-202077	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成11年7月15日 (1999.7.15)	(72) 発明者	田辺 将人 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	脇屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(74) 代理人	100098800 弁理士 長谷川 洋子

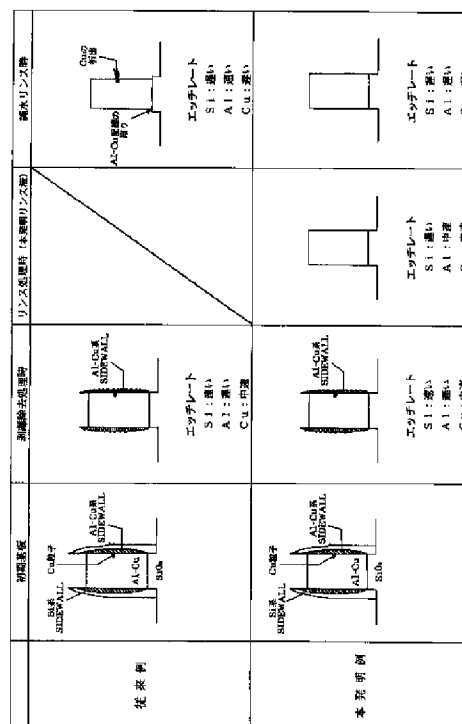
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホトリソグラフィー用リンス液およびこれを用いた基板の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 特に、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとしてドライエッチング、アッシングが施された基板の処理において、該アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後の基板の洗浄（リンス）に用いられるリンス液およびこれを用いた基板の処理方法を提供する。

【解決手段】 基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチング後、アッシングし、続いて該アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後のリンス処理に用いるためのリンス液であって、該リンス液のpHが8～12であることを特徴とする、ホトリソグラフィー用リンス液、およびこれを用いた基板の処理方法。



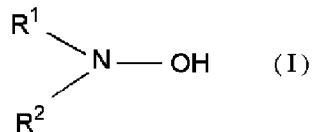
【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチング後、アッシングし、続いて該アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後のリンス処理に用いるためのリンス液であって、該リンス液のpHが8～12であることを特徴とする、ホトリソグラフィ用リンス液。

【請求項2】 ヒドロキシルアミン類、25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5～13のアミン類の中から選ばれるいずれか1種以上を含有する、請求項1記載のホトリソグラフィ用リンス液。

【請求項3】 ヒドロキシルアミン類が下記一般式(I)

【化1】



(式中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基を表す)で表される化合物である、請求項2記載のホトリソグラフィ用リンス液。

【請求項4】 少なくともヒドロキシルアミン(NH₂OH)を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のホトリソグラフィ用リンス液。

【請求項5】 さらにアンモニア水を配合してなる、請求項1～4のいずれか1項に記載のホトリソグラフィ用リンス液。

【請求項6】 アッシング後の残渣物を剥離除去するための剥離液が、フッ化水素酸、またはフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩の中から選ばれるいずれか1種以上を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のホトリソグラフィ用リンス液。

【請求項7】 (I) 金属層を有する基板上に設けたホトレジスト層を選択的に露光、現像してホトレジストパターンを設ける工程、(II) 該ホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチングして金属配線パターンを形成する工程、(III) ホトレジストパターンをアッシングする工程、(IV) アッシング工程後の基板を剥離液で処理してアッシング後の残渣物を剥離除去する工程、(V) 上記処理後、基板をリンス液に接触させてリンス処理する工程、および(VI) 上記処理後、さらに基板を水でリンス処理する工程からなる基板の処理方法において、上記(V)工程において請求項1～6のいずれか1項に記載のリンス液を用いることを特徴とする、基板の処理方法。

【請求項8】 アッシング後の残渣物を剥離除去するための剥離液が、フッ化水素酸、またはフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩の中から選ばれるいずれか1種以上を含有する、請求項7記載の基板の処理方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はホトリソグラフィ用リンス液およびこれを用いた基板の処理方法に関する。さらに詳しくは、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとしてドライエッチング、アッシングが施された基板の処理において、アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後の基板の洗浄(リンス)に用いられるリンス液およびこれを用いた基板の処理方法に関する。本発明はICやLSI等の半導体素子あるいは液晶パネル素子の製造に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】 ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上にCVD蒸着された金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、これを選択的に露光、現像処理をしてホトレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記CVD蒸着された金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜が形成された基板を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層を除去して製造される。

【0003】 ここで上記CVD蒸着された金属膜としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタタンングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タンングステン(W)、窒化タンングステン(WN)など、種々のものが用いられるようになり、これらは単層～複数層にて基板上に形成される。

【0004】 ところで近年の集積回路の高密度化に伴い、より高密度の微細エッチングが可能なドライエッチングが主流となっている。また、エッチング後の不要なホトレジスト層除去に際し、プラズマアッシングが行われている。これらエッチング、アッシング処理により、パターンの側部や底部等に、変質膜残留物が角状となって残存したり、あるいは他成分由来の残渣物が付着して残存し、またエッチング時の金属膜を削るときに金属デポジションが発生してしまう。これらは「サイドウォール」等と呼ばれ、これらが完全に除去されないと、半導体製造の歩留まり低下をきたすなどの問題を生じる。

【0005】 これら変質膜残留物、金属デポジション等のアッシング後残渣物は、エッチングガスの種類やアッシング条件、基板上に形成される金属の種類、絶縁膜の種類、用いるホトレジストの種類等によって、それぞれ異なった組成のものが生成される。近年の半導体の様々な改良に伴う、各種処理における処理条件の過酷さや用いられる金属、絶縁膜、ホトレジストの多種多様化などにより、アッシング後残渣物も複雑となっている。

【0006】このような中で、ホトレジスト変質膜除去液やアッシング後の処理液として、フッ化水素酸、またはフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩の中から選ばれるいずれか1種以上を含む剥離液（フッ酸系剥離液）、ヒドロキシルアミン類および／またはアルカノールアミン類を含有する剥離液（アミン系剥離液）等が知られている。これらの剥離液は、微細なレジストパターンを形成し、エッチング、アッシング後に生じたホトレジスト変質膜や金属デポジションに対して除去能力が高く、各種金属配線、導電性金属膜、CVD蒸着された金属絶縁膜の腐食防止効果に優れるという利点を有するが、他方、中でもフッ酸系剥離液を用いた場合は特に、リンス処理工程で、純水やリンス液中の水性成分等により金属配線の腐食を生じやすいという不具合がある。

【0007】従来、ホトリソグラフィ処理におけるリンス液、リンス方法としては、一般に純水のみ、あるいはアルコール類、純水とアルコール類とを併用する方法等が用いられてきた。

【0008】さらに上記以外にも、例えば、特開平9-213612号公報には、過酸化物を含有する水からなる洗浄液が提案されている。また、特開平7-297158号公報には、無金属イオンの塩基性水溶液、非イオン性表面活性剤、および洗浄液のpHを約8～10の範囲に下げるあるいは調整するpH低下化学成分を含有する基板あるいは有機無機汚染物質用の洗浄液が提案されている。

【0009】しかしながら、アッシング後剥離液として前述した剥離液を用いた後のリンス工程で、上記公報に記載の洗浄液を用いた場合や、上記従来の純水あるいはアルコール類を用いた場合、十分に満足し得る程度に基板（金属配線等）腐食を抑制し、かつ残渣物の析出を抑制することは難しい。

【0010】なお、フッ酸系剥離液処理後に用いられるリンス液として、特開平10-239866号公報に、低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有する剥離処理用リンス液が本出願人により提案されているが、本発明では、さらにより一層の基板（金属配線等）腐食防止、残渣物の析出の防止を図るものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、特に、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとしてドライエッチング、アッシングが施された基板の処理において、アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後の基板の洗浄（リンス）に用いられるリンス液およびこれを用いた基板の処理方法を提供することを目的とする。本発明により、剥離処理後の基板のリンス処理において、金属配線パターンくずれや変形等がなく、優れた基板（金属配線等）腐食防止、残

渣物の析出の防止を図ることができる。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチング後、アッシングし、続いて該アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後のリンス処理に用いるためのリンス液であって、該リンス液のpHが8～12であることを特徴とするホトリソグラフィ用リンス液を提供する。

【0013】また本発明は、(I) 金属層を有する基板上に設けたホトレジスト層を選択的に露光、現像してホトレジストパターンを設ける工程、(II) 該ホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチングして金属配線パターンを形成する工程、(III) ホトレジストパターンをアッシングする工程、(IV) アッシング工程後の基板を剥離液で処理してアッシング後の残渣物を剥離除去する工程、(V) 上記処理後、基板をリンス液に接触させてリンス処理する工程、および(VI) 上記処理後、さらに基板を水でリンス処理する工程からなる基板の処理方法において、上記(V)工程において上記本発明リンス液を用いることを特徴とする基板の処理方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳述する。

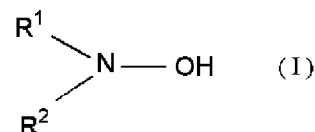
【0015】本発明ホトリソグラフィ用リンス液は、pHが8～12の範囲であるアルカリ性の水溶液である。

【0016】具体的にはヒドロキシルアミン類、25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5～13のアミン類の中から選ばれるいずれか1種以上を含有するのが好ましい。

【0017】ヒドロキシルアミン類は、下記一般式(I)

【0018】

【化2】



【0019】(式中、R¹、R²は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基を表す)で表される。

【0020】ここで上記炭素数1～6の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基または2,3-ジメチルブチル基等がそれぞ

れ例示される。 R^1 、 R^2 は同一であっても異なってもよい。

【0021】上記ヒドロキシルアミン類として、具体的にはヒドロキシルアミン (NH_2OH)、 N -メチルヒドロキシルアミン、 N 、 N -ジメチルヒドロキシルアミン、 N 、 N -ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。中でもヒドロキシルアミンが特に好ましく用いられる。これらヒドロキシルアミン類は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】25℃の水溶液における酸解離定数 (pK_a) が7.5～13のアミン類としては、具体的にはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、 N 、 N -ジメチルエタノールアミン、 N 、 N -ジエチルエタノールアミン、 N 、 N -ジブチルエタノールアミン、 N -メチルエタノールアミン、 N -エチルエタノールアミン、 N -ブチルエタノールアミン、 N -メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、 N 、 N -ジエチルエチレンジアミン、 N 、 N' -ジエチルエチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、 N -エチル-エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン類；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、 N -メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシルエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、シクロヘキシルアミン、ピペラジン等が特に好ましい。

【0023】本発明リンス液には、上記成分の中でも、特に、少なくともヒドロキシルアミン (NH_2OH) を含有するのが最も好ましい。

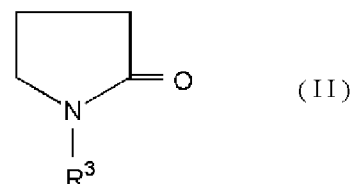
【0024】これらヒドロキシルアミン類、アミン類の配合量は、各アミンの塩基性により異なるが、リンス液中、1～50重量%が好ましく、特に5～25重量%である。

【0025】また、防食性向上のため、所望によりアンモニア水を加えてもよい。アンモニア水の配合量は、リンス液中、0.1～10重量%が好ましく、特に0.5～5重量%である。

【0026】さらに、リンス液の浸透性を向上させるために、所望により下記一般式 (II)

【0027】

【化3】



【0028】(式中、 R^3 は炭素原子数6～20のアルキル基を示す) で表される N -アルキル-2-ピロリドン、およびアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を配合してもよい。

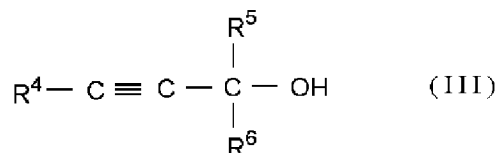
【0029】 N -アルキル-2-ピロリドンおよびアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は界面活性剤としてそれ自体は公知の物質である。

【0030】上記一般式 (II) で示される N -アルキル-2-ピロリドンの具体例としては、 N -ヘキシル-2-ピロリドン、 N -ヘプチル-2-ピロリドン、 N -オクチル-2-ピロリドン、 N -ノニル-2-ピロリドン、 N -デシル-2-ピロリドン、 N -ウンデシル-2-ピロリドン、 N -ドデシル-2-ピロリドン、 N -トリデシル-2-ピロリドン、 N -テトラデシル-2-ピロリドン、 N -ペンタデシル-2-ピロリドン、 N -ヘキサデシル-2-ピロリドン、 N -ヘプタデシル-2-ピロリドン、 N -オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でも N -オクチル-2-ピロリドン、 N -ドデシル-2-ピロリドンがそれぞれ「SURFADONE LP100」、「SURFADONE LP300」(以上、いずれもアイエスピー・ジャパン社製)として市販されており、好適に用いられる。

【0031】アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物において、該付加物を形成するアセチレンアルコールとしては、下記一般式 (III)

【0032】

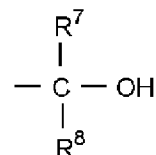
【化4】



【0033】(ただし、 R^4 は水素原子または

【0034】

【化5】



【0035】を示し； R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)

で表される化合物が好ましく用いられる。ここで炭素原子数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基等が例示される。

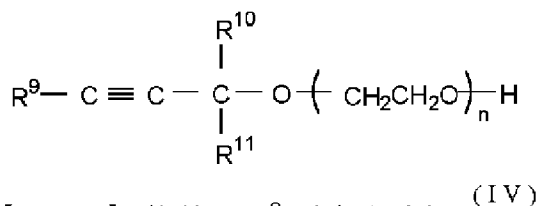
【0036】このアセチレンアルコールは、例えば「サーフィノール」、「オルフィン」（以上いずれもAir Product and Chemicals Inc.製）等のシリーズとして市販されており、好適に用いられる。中でもその物性面から「サーフィノール104」、「サーフィノール82」あるいはこれらの混合物が最も好適に用いられる。他に「オルフィンB」、「オルフィンP」、「オルフィンY」等も用いることができる。

【0037】上記アセチレンアルコールに付加されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはその混合物が好ましく用いられる。

【0038】本発明では、アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物として、下記一般式 (IV)

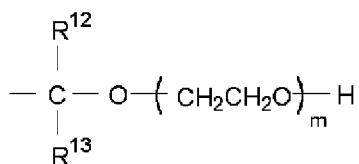
【0039】

【化6】



【0040】（ただし、 R^9 は水素原子または

【化7】



を示し； R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す）で表される化合物が好ましく用いられる。ここで $(n+m)$ は1～30までの整数を表し、このエチレンオキシドの付加数によって水への溶解性、表面張力等の特性が微妙に変わってくる。

【0041】アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は、「サーフィノール」（Air Product and Chemicals Inc.製）のシリーズ、あるいは「アセチレノール」（川研ファインケミカル（株）製）のシリーズ等として市販されており、好適に用いられる。中でもエチレンオキシドの付加数による水への溶解性、表面張力等の

特性の変化等を考慮すると、「サーフィノール440」（ $n+m=3, 5$ ）、「サーフィノール465」（ $n+m=10$ ）、「サーフィノール485」（ $n+m=30$ ）、「アセチレノールEL」（ $n+m=4$ ）、「アセチレノールEH」（ $n+m=10$ ）、あるいはそれらの混合物が好適に用いられる。特に「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」の混合物が好ましく用いられる。中でも、「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を2：8～4：6（重量比）の割合で混合したものが特に好適に用いられる。

【0042】本発明リンス液中、これらリンス液の浸透性を向上させるために添加し得る化合物の配合量は0.01～1重量%が好ましく、特に0.015～0.5重量%である。

【0043】本発明リンス液は、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチング後、アッシングし、続いて該アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後のリンス処理に用いるためのものである。

【0044】上記アッシング後の残渣物を剥離除去するための剥離液としては、ヒドロキシルアミン類および／またはアルカノールアミン類を含有するアミン系剥離液や、フッ化水素酸、またはフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩の中から選ばれるいずれか1種以上を含有するフッ酸系剥離液等が用いられている。

【0045】上記フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩において、金属イオンを含まない塩基としては、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン等の有機アミン類、アンモニア水、低級アルキル第4級アンモニウム塩基等が好ましく用いられる。

【0046】ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）、N-メチルヒドロキシルアミン、N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。

【0047】第1級脂肪族アミンとしては、具体的にはモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-（2-アミノエチルアミノ）エタノール等が例示される。

【0048】第2級脂肪族アミンとしては、具体的にはジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール等が例示される。

【0049】第3級脂肪族アミンとしては、具体的にはジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン等が例示される。

【0050】脂環式アミンとしては、具体的にはシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0051】芳香族アミンとしては、具体的にはベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が例示される。

【0052】複素環式アミンとしては、具体的にはピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が例示される。

【0053】低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(=TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、

(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。

【0054】中でも、アンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシドは、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましく用いられる。

【0055】金属イオンを含まない塩基は1種だけを用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0056】これら金属イオンを含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50~60%濃度のフッ化水素酸に、金属イオンを含まない塩基をpHが5~8程度となるように添加することで製造することができる。このような塩としては、フッ化アンモニウムが最も好ましく用いられる。

【0057】このような上記フッ酸系剥離液(処理液)の具体例として、例えば(a)フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b)水溶性有機溶媒、および(c)水を配合してなるアッシング後の処理液や、ここにさらに(d)アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合してなる、本出願人が従前に出願した特願平10-157791号に記載のアッシング後の処理液等が挙げられるが、これらに限定されるものでない。

【0058】ここで上記(a)成分は前述したとおりである。

【0059】上記(b)成分として、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種が例示される。

【0060】また上記(d)成分としては、本発明リンス液中への任意添加成分として用いられ得る化合物として前述したアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を用いることができる。

【0061】上記フッ酸系剥離液において、各成分配

合量は、好ましくは、(a)成分が0.2~30重量%、(b)成分が30~80重量%、残部が(c)成分である。ここに(d)成分を配合する場合、その配合量は好ましくは0.1~5重量%である。

【0062】なお、さらに(e)フッ化水素酸を配合してもよい。

【0063】この場合、フッ酸系剥離液の各成分配合量は、好ましくは、(a)成分が0.2~30重量%、(b)成分が30~80重量%、(e)成分が上限を0.5重量%として配合され、残部が(c)成分である。ここに(d)成分を配合する場合、その配合量は好ましくは0.1~5重量%である。

【0064】本発明のリンス液は、ネガ型およびポジ型ホトレジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジストに有利に使用できる。このようなホトレジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、および(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】本発明の基板の処理方法は、(I)金属層を有する基板上に設けたホトレジスト層を選択的に露光、現像してホトレジストパターンを設ける工程、(II)該ホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチングして金属配線パターンを形成する工程、(III)ホトレジストパターンをアッシングする工程、(IV)アッシング工程後の基板を剥離液で処理してアッシング後の残渣物を剥離除去する工程、(V)上記処理後、基板をリンス液に接触させてリンス処理する工程、および(VI)上記処理後、さらに基板を水でリンス処理する工程からなる基板の処理方法において、上記本発明リンス液を用いることを特徴とする。

【0066】具体的には、例えばシリコンウエーハ、ガラス等の基板上に、ホトレジスト層を形成する。基板上には、所望により、蒸着等により導電性金属膜・金属酸化膜や、SiO₂膜等の絶縁膜を形成してもよい。上記導電性金属膜・金属酸化膜としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタンタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)等が用いられ、これらは単層~複数層にて基板

上に形成される。特に、Al；Al-Si、Al-Si-Cu等のAl合金；Ti；TiN、TiW等のTi合金にあっては、アッシング処理を施した場合には、残渣物が付着し、デポジションが生じやすいため、その剥離除去にフッ酸系剥離液が特に好ましく用いられる。

【0067】次いでホトレジストパターンを形成する。露光、現像条件は、目的に応じて用いるホトレジストにより適宜、選択し得る。露光は、例えば紫外線、遠紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線などの活性光線を発光する光源、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等により、所望のマスクパターンを介してホトレジスト層を露光するか、あるいは電子線を走査しながらホトレジスト層に照射する。その後、必要に応じて、露光後加熱処理（ポストエクスポージャーバーク）を行う。

【0068】次にホトレジスト用現像液を用いてパターン現像を行い、所定のホトレジストパターンを得ることができる。なお、現像方法は特に限定されるものでなく、例えばホトレジストが塗布された基板を現像液に一定時間浸漬した後、水洗して乾燥する浸漬現像、塗布されたホトレジストの表面に現像液を滴下し、一定時間静置した後、水洗乾燥するパドル現像、ホトレジスト表面に現像液をスプレーした後に水洗乾燥するスプレー現像等、目的に応じた種々の現像を行うことができる。

【0069】次いで、形成されたホトレジストパターンをマスクとして、上記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にドライエッチング等によりエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層をプラズマアッシングにより除去する。このとき、基板表面にアッシング後のレジスト残渣や金属膜エッチング時に発生した金属デポジションが残渣物として付着、残存する。

【0070】これら残渣物を剥離液に接触させて、基板上の残渣物を除去する。

【0071】次いで剥離除去処理後、基板を上記本発明リンス液に接触させてリンス処理する。リンス方法は、公知の方法により行うことができる。リンス液接触時間は、剥離液を基板から洗浄除去するに必要な時間であればよい。

【0072】続いて、さらに基板を水でリンス処理して本発明リンス液を基板より洗浄除去する。

【0073】本発明リンス液を用いた場合と、従来の純水のみでのリンス処理を行った場合とについて、図1～2により、以下にその効果の相違を一例として説明する。

【0074】図1はフッ酸系の剥離液で処理した場合の、従来の純水リンスと本発明リンス液による効果の相違を示す図である。上段は従来の水リンスのみでのリンス処理、下段は本発明リンス液を用いた場合のリンス処理の各例を示す。

【0075】図1において、Al-Cu層を設けたSi

O₂基板上に、ホトレジストパターンを形成し、これをマスクとして基板をエッチングして金属配線パターン（Al-Cuパターン）を形成した後、アッシング処理を行った際の基板断面模式図を「初期基板」として示す。図に示すように、アッシング後、Al-Cuパターンの両サイドには、金属デポジションとしてAl-Cu系サイドウォール、Si系サイドウォールがアッシング後の残渣物として発生する。

【0076】アッシング後、フッ酸系剥離液で残渣物の剥離処理をする。剥離液による処理では、残渣物を形成する各成分の剥離除去速度が異なり、フッ酸系剥離液を用いた場合、残渣物を構成する各成分剥離除去速度の大きさ（溶解度の大きさ。「エッチレート」）は、Si>Cu>Alの順となる。その結果、Si系のサイドウォールは効果的に剥離除去することができるが、Al-Cu系のサイドウォールは完全に除去できずに残存する。

【0077】かかる剥離液による処理後、図中、上段に示す従来例のように直接、純水でリンスすると、フッ酸系剥離液中のフッ化水素酸と純水とが混合することにより、Alのエッチレートは急速に速くなり、Al系のサイドウォールは除去できるものの、逆にCuのエッチレートは急速に遅くなる。このエッチレート（すなわち金属の溶解度）の違いにより、Al-Cu金属配線表面にCuの析出が発生し、またAlは溶解が起こり、結果としてAl-Cu金属配線の細りが生じてしまう。

【0078】これに対し、図中下段に示すように、フッ酸系剥離液による剥離処理と純水リンス処理との間に、本発明リンス液によるリンス処理（ここではヒドロキシルアミンの10%水溶液）を行うことにより、Alのエッチレートが速くなるのを防ぐことができ、Cuの析出およびAlの溶解を抑制することができる。

【0079】この作用機序について図2により説明する。図2はフッ酸系の剥離液で基板を処理した後、純水、本発明リンス液のそれぞれによりリンスしたときの、リンス処理中のpHの変化を示した図である。なお、液温23℃、測定はpHメーターで行った。図中、横軸はフッ酸系剥離液とリンス液との液混合状態中のフッ酸系剥離液の含量（重量%）を示し、縦軸は液混合状態の系のpHを示す。図中、■印は本発明リンス液でリンスしたときのデータ、●印は純水でリンスしたときのデータを示す。

【0080】同図に示すとおり、フッ酸系剥離液とリンス液の混合状態におけるフッ酸系剥離液が占める割合（重量%）がリンス処理（洗浄除去）により低下するに従い、純水リンスの場合と本発明リンス液の場合とでは、系中のpH値変化は対照的な動きを示す。すなわち、純水リンスの場合、系中のpH値は徐々に酸性側へと偏り、一方、本発明リンス液の場合、系中のpHはより一層アルカリ側へと偏る。このpH変化の違いが、上

述のように各成分、とりわけAl、Cu等の金属のエッチレートに大きく影響すると思われる。そしてこれらのエッチレートの違いが、Al-Cu配線（金属配線）のパターン保持、Cuの析出防止効果における差異となって現れるものと考えられる。

【0081】本発明リンス液、本発明の基板の処理方法により、アッシング後の残渣物を剥離液により剥離除去処理した後の基板の洗浄（リンス）において、金属配線パターンくずれや変形等がなく、優れた基板（金属配線等）腐食防止、残渣物の析出の防止を図ることができる。

【0082】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り重量%である。

【0083】（実施例1、2および比較例1、2）プラズマCVDにより形成されたSiO₂層およびその上層にAl-Cu層が形成されたシリコンウェーハ上に、ノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTHMR-IP3300（東京応化工業（株）製）をスピナー塗布し、90℃で、90秒間プリベークを施し、膜厚0.2μmのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層をNSR2005i10D（ニコン（株）製）を用いて、マスクパターンを介して露光し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を用いて現像処理し、ホトレジストパターンを得た。次いで120℃で、90秒間のポストベークを行った。

【0084】次に、上記基板に対してエッチング装置TSS-6000（東京応化工業（株）製）を用いて、塩

素と三塩化硼素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5mmTorr、ステージ温度20℃で168秒間エッチング処理し、次いで酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力20mmTorr、ステージ温度20℃で30秒間アフターコーロージョン処理（塩素原子を除く処理）を行った。次に、アッシング装置TCA-3822（東京応化工業（株）製）で、圧力1.2mmTorr、ステージ温度220℃で40秒間ホトレジストパターンのアッシング処理を行った。

【0085】上記処理済み基板を用いて、フッ酸系の剥離液であるSST-A2（東京応化工業（株）製）を用いて、23℃で、5～20分間浸漬し、ホトレジスト変質膜および金属デポジションの除去処理を行った。処理を行った基板を表1に示すリンス液中を用いてリンス処理し、シリコンウェーハをSEM（走査型電子顕微鏡）により、Cuの析出、Alの腐食について下記基準により評価した。結果を表1に示す。

【0086】[Cuの析出]

（評価）

A： Cuの析出が全くみられなかった

B： Cuの析出がわずかにみられた

C： Cuの析出がみられた

【0087】[Alの析出]

（評価）

A： Alの腐食が全くみられなかった

B： Alの腐食がわずかにみられた

C： Alの腐食がみられた

【0088】

【表1】

	リンス液組成（重量%）	Cuの析出	Alの腐食
実施例1	ヒドロキシルアミン（10） 水（残部）	A	A
実施例2	ヒドロキシルアミン（10） アンモニア水（1） 水（残部）	A	A
比較例1	純水（100）	B	C
比較例2	メタノール（50） エチレングリコール（50）	B	B

【0089】なお、実施例1のリンス液系中pHは10.2、実施例2のリンス液系中pHは10.9であった。

【0090】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとしてドライエッチング、アッシングが施された基板の処理において、アッシング後の残渣物を剥離液で処理した後の基板の洗浄（リンス）に用いられるリンス液およびこれを用

いた基板の処理方法を提供することができる。本発明により、剥離液処理後の基板のリンス処理において、金属配線パターンくずれや変形等がなく、優れた基板（金属配線等）腐食防止、残渣物の析出の防止を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

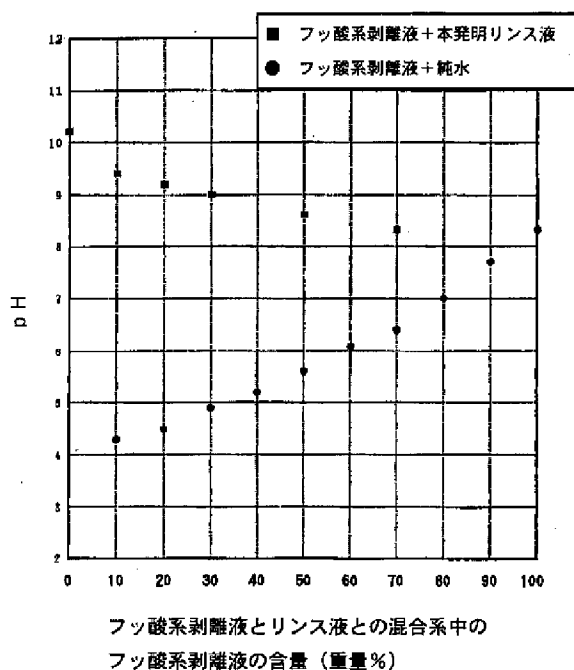
【図1】フッ酸系の剥離液で処理後の、従来の純水リンスと本発明リンス液によるリンス処理工程の比較を模式的に示す図である。

【図2】フッ酸系の剥離液とリンス液との混合系中におけるフッ酸系剥離液の含量と、系中pHの相関関係を示すグラフである。

【図1】

	初期基板	剥離除去処理時	リンス処理時（本発明リンス液）	純水リンス時
従来例		<p>エッチレート Si：速い Al：速い Cu：中速</p>		<p>エッチレート Si：速い Al：速い Cu：速い</p>
本発明例		<p>エッチレート Si：速い Al：速い Cu：中速</p>	<p>エッチレート Si：速い Al：中速 Cu：中速</p>	<p>エッチレート Si：速い Al：速い Cu：速い</p>

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

F ターム(参考) 2H096 AA25 HA13 HA23 LA03 LA06
4D056 EA01 EA03 EA08
4H003 BA12 DA15 DB03 EA05 EA23
EB12 ED02 FA06 FA15
5F046 LB01 MA02 MA19